

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

7



fe <sandra.feyerabend@basf-ag.de> am 09.09.99 16:16:22

Bitte antworten an fe <sandra.feyerabend@basf-ag.de>

An: Zdw Patentschriftensammlung/ZD/BASF-AG/BASF
Kopie: Sandra Feyerabend/ZD/BASF-AG/BASF
Thema: Patentbestellung

Bestellung von Patentschriften

Benutzername : fe
Mailadresse : sandra.feyerabend@basf-ag.de
Auftragsnummer: I0020040

Sandra Feyerabend
BASF AG
ZDX/G
C 100
49002
21183

DE 02541438

- Exemplare: 1

Die gewünschte Lieferung erfolgt per: Post

Zusätzliche Notizen des Benutzers:
interner Vermerk fe: 48937/IDS/UP

51

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



Int. Cl. 2:

C 317/26
C 07 D 317/72

1
21
3

7
DT 25 41 438 A 1

11

Offenlegungsschrift 25 41 438

21

Aktenzeichen:

P 25 41 438.4

22

Anmeldetag:

17. 9. 75

43

Offenlegungstag:

31. 3. 77

30

Unionspriorität:

32 33 31

54

Bezeichnung:

Dioxolanaldehyde und Verfahren zu ihrer Herstellung

71

Anmelder:

BASF AG, 6700 Ludwigshafen

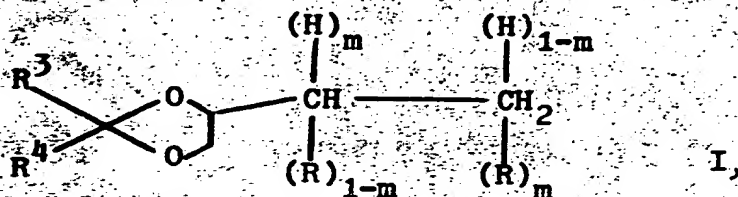
72

Erfinder:

Fraunberg, Karl, Dipl.-Chem. Dr., 6719 Bobenheim;
Siegel, Harido, Dipl.-Chem. Dr., 6720 Speyer

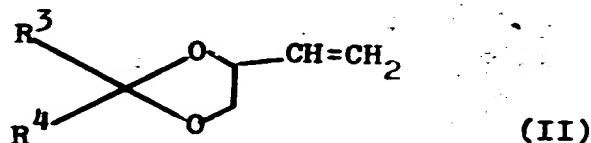
DT 25 41 438 A 1

1) Dioxolanderivate der allgemeinen Formel I



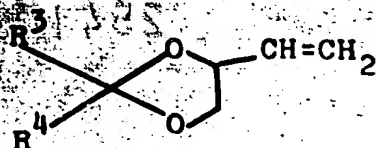
in der R eine Formylgruppe und m die Zahlen 0 oder 1 bedeutet, der Rest R^3 H oder Alkyl mit 1 bis 3 C-Atomen bedeutet, der Rest R^4 für gegebenenfalls verzweigtes Alkyl mit 2 bis 10 C-Atomen, Cycloalkyl mit 5 bis 7 C-Atomen oder Aryl steht oder aber R^3 und R^4 zusammen eine gegebenenfalls verzweigte Alkylengruppe mit 4 bis 7 C-Atomen bedeuten.

- 2) Verfahren zur Herstellung von Dioxolanaldehyden der allgemeinen Formel I gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Vinyldioxolane der allgemeinen Formel II



in Gegenwart von Kobalt- oder Rhodium enthaltenden Hydroformylierungskatalysatoren bei Temperaturen von 50 bis 180°C und Drücken von 10 bis 1000 bar mit CO und H_2 umgesetzt.

- 3) Verfahren zur Herstellung von Dioxolanderivaten der allgemeinen Formel I, gemäss Anspruch 1, in der R den Rest $-CH_2OH$ bedeutet und R^3 und R^4 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, dadurch gekennzeichnet, dass man Vinyldioxolane der allgemeinen Formel II

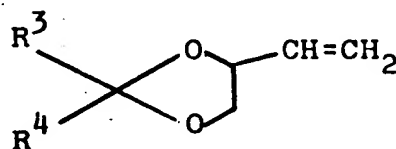


(II)

A) in Gegenwart von Kobalt- oder Rhodium-enthaltenden Hydroformylierungskatalysatoren bei Temperaturen von 50 bis 180°C und Drücken von 10 bis 1000 bar mit CO und H₂ umgesetzt und

B) die dabei erhaltenen Aldehyde in an sich bekannter Weise zu den entsprechenden Alkoholen reduziert.

- 4.) Verfahren zur Herstellung von Dioxolanderivaten der allgemeinen Formel I gemäss Anspruch 1, in der R den Rest -CH(OR'')₂ bedeutet und R'' jeweils für -CH₃ oder -C₂H₅ stehen oder aber beide R'' gemeinsam eine gegebenenfalls verzweigte Alkylengruppe mit 4 bis 6 C-Atomen bedeuten R³ und R⁴ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, dadurch gekennzeichnet, dass man Vinyldioxolane der allgemeinen Formel II



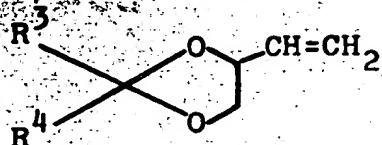
(II)

A) in Gegenwart von Kobalt- oder Rhodium-enthaltenden Hydroformylierungskatalysatoren bei Temperaturen von 50 bis 180°C und Drücken von 1000 bar mit CO und H₂ umgesetzt und

B) die erhaltenen Aldehyde in an sich bekannter Weise acetalisiert.

- 5.) Verfahren zur Herstellung von Dioxolanderivaten der allgemeinen Formel I, gemäss Anspruch 1, in der R den Rest -CH(R')OH bedeutet und R' für -CH₃, -C₂H₅ oder für -CH=CH₂ steht, und R³ und R⁴ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, dadurch gekennzeichnet, dass man Vinyldioxolane der allgemeinen Formel II

2541438



(II)

- A) in Gegenwart von üblichen Kobalt- oder Rhodium-enthaltenden Hydroformylierungskatalysatoren bei Temperaturen von 50 bis 180°C und Drücken von 10 bis 1000 bar mit CO und H_2 umgesetzt und
- B) die dabei erhaltenen Aldehyde in an sich bekannter Weise nach Grignard alkyliert.

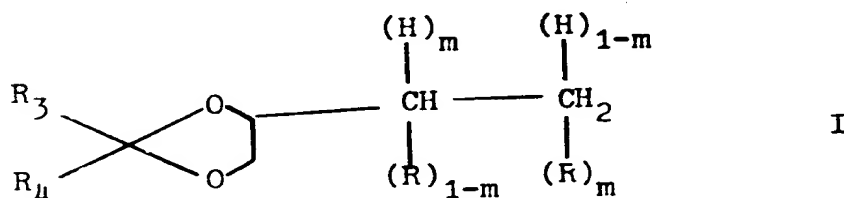
BASF Aktiengesellschaft

Rr.

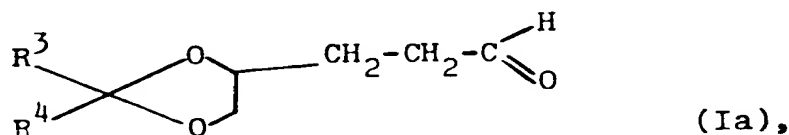
709813/0964

Dioxolanaldehyde und Verfahren zu ihrer Herstellung

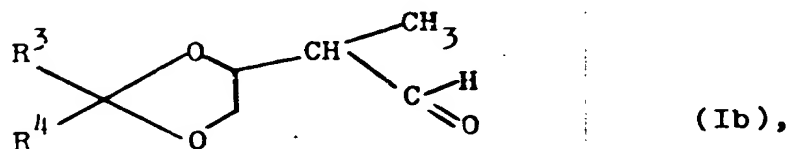
Die Erfindung betrifft Dioxolanderivate der allgemeinen Formel I



in der R eine Formylgruppe und m die Zahlen 0 oder 1 bedeutet, der Rest R^3 Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 3 C-Atomen, vorzugsweise Wasserstoff oder Methyl, bedeutet, der Rest R^4 für gegebenenfalls verzweigtes Alkyl mit 2 bis 10 C-Atomen, Cycloalkyl mit 5 bis 7 C-Atomen, oder Aryl, wie Phenyl, Toly, Xyl, oder Methoxyphenyl, vorzugsweise für gegebenenfalls verzweigtes Alkyl mit 2 bis 10 C-Atomen oder Phenyl steht oder aber R^3 und R^4 zusammen eine gegebenenfalls verzweigte Alkylengruppe mit 4 bis 6 C-Atomen bedeuten, somit Dioxolanaldehyde der allgemeinen Formel Ia



in der R^3 und R^4 die oben angegebene Bedeutung haben sowie Dioxolanaldehyde der allgemeinen Formel Ib

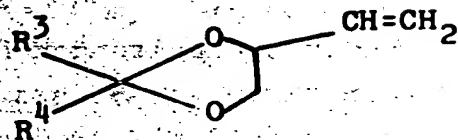


in der R^3 und R^4 die oben angegebene Bedeutung haben.

Die neuen Dioxolanaldehyde sowie die daraus erhaltenen Alkohole, Acetale und Olefine zeichnen sich durch interessante Duftnoten aus und erweitern dadurch die Palette guter synthetischer Riechstoffe. Sie besitzen ausgesprochen grüne Duftnoten mit fruchtiger, krautiger oder erdiger Beinote und ganz ausgezeichneter Haftung. Einige Aldehyde der Formel I haben einen ausgeprägten "Frische-Wäsche-Geruch". Die neuen Verbindungen eignen sich daher für eine Vielzahl parfümistischer Anwendungen, z.B. für Parfüms, für Seifen, Waschmittel, Körperpflegemittel. Weiterhin eignen sie sich zur Aromatisierung von Tabak und Lebensmitteln. Die Anwendung der Aldehyde der Formel I wird teilweise eingeschränkt durch ihre beschränkte Haltbarkeit in stark saurem oder stark alkalischem Milieu. Die durch Reduktion, Acetalisierung oder Grignard-Alkylierung aus den Aldehyden herstellbaren Dioxolanderivate besitzen ähnlich angenehme Duftnoten, sind aber im allgemeinen stabiler in stark alkalischem Milieu als die Dioxolanaldehyde. Die Aldehyde fallen bei ihrer Herstellung im allgemeinen als Gemische von Ia und Ib an. Diese Gemische können als solche für parfümistische Zwecke eingesetzt werden. Man kann aber auch die Aldehyde durch Destillation trennen und die reinen Verbindungen verwenden. Gleichermassen kann man die Derivate als Gemische herstellen und als solche oder als reine Verbindungen verwenden.

Gegenstand der Erfindung sind ferner Verfahren zur Herstellung von Dioxolanaldehyden der allgemeinen Formel I sowie deren weitere Umsetzung zu Derivaten in denen R $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}(\text{R}')\text{OH}$ oder $-\text{CH}(\text{OR}'')_2$ bedeutet, wobei R' $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$ oder $-\text{CH}=\text{CH}_2$ bedeutet und die R'' jeweils für $-\text{CH}_3$ oder $-\text{C}_2\text{H}_5$ stehen oder aber beide R'' gemeinsam eine gegebenenfalls verzweigte Alkylengruppe mit 4 bis 6 C-Atomen bedeuten.

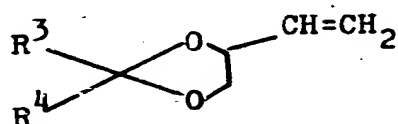
Die Herstellung von Dioxolanaldehyden der allgemeinen Formel I kann man so durchführen, dass man Vinyldioxolane der allgemeinen Formel II



(II),

in Gegenwart von Kobalt- oder Rhodium-enthaltenden Hydroformylierungskatalysatoren bei Temperaturen von 50 bis 180°C, vorzugsweise 60 bis 130°C und Drücken von 10 bis 1000 bar, vorzugsweise 20 bis 700 bar mit CO und H₂ umgesetzt.

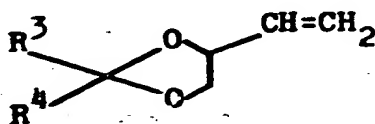
Zur Herstellung von Dioxolanderivaten der allgemeinen Formel I, in der R den Rest -CH₂OH bedeutet, setzt man Vinyldioxolane der allgemeinen Formel II



(II),

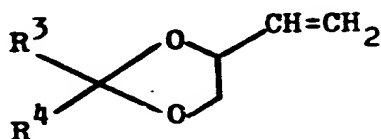
- A) in Gegenwart von Kobalt- oder Rhodium-enthaltenden Hydroformylierungskatalysatoren bei Temperaturen von 50 bis 180°C, vorzugsweise 60 bis 130°C und Drücken von 10 bis 1000 bar, vorzugsweise 20 bis 700 bar mit CO und H₂ um und
 B) reduziert die dabei erhaltenen Aldehyde in an sich bekannter Weise zu den entsprechenden Alkoholen.

Zur Herstellung von Dioxolanderivaten der allgemeinen Formel I, in der R den Rest -CH(OR'')₂ bedeutet, setzt man Dioxolane der allgemeinen Formel II



(II),

A) in Gegenwart von Kobalt- oder Rhodium-enthaltenden Hydroformylierungskatalysatoren bei Temperaturen von 50 bis 180°C, vorzugsweise 60 bis 130°C und Drücken von 10 bis 1000 bar, vorzugsweise 20 bis 700 bar mit CO und H₂ um und
E) acetalisiert die erhaltenen Aldehyde in an sich bekannter Weise. Zur Herstellung von Dioxolanderivaten der allgemeinen Formel I, in der R für -CH(R)'OH steht, setzt man Dioxolane der allgemeinen Formel II



(II),

A) in Gegenwart von üblichen Kobalt- oder Rhodium-enthaltenden Hydroformylierungskatalysatoren bei Temperaturen von 50 bis 180°C, vorzugsweise 60 bis 130°C und Drücken von 10 bis 1000 bar, vorzugsweise 20 bis 700 bar mit CO und H₂ um und
B) alkyliert oder vinyliert die dabei erhaltenen Aldehyde der Formel I in an sich bekannter Weise nach Grignard.

Die als Ausgangsprodukte verwendeten Vinyldioxolane der allgemeinen Formel II sind bis auf die Verbindung, in der R³=H und R⁴=Cyclohexenyl bedeuten, neue Verbindungen. Sie können beispielsweise durch Umsetzen von Aldehyden der Formel R⁴-C(=O)H, wie Propionaldehyd, Butyraldehyd, Isobutyraldehyd, Valeraldehyd, Isovaleraldehyd, Hexanal, Heptanal, Octanal, Formylcyclohexan, Benzaldehyd, o-,m- oder p-Tolylaldehyd, o-,m- oder p-Methoxybenzaldehyd, 3,4-Methylenedioxybenzaldehyd oder Furfurol, Benzaldehyd oder aber Ketonen der Formel R³-CO-R⁴, wie Methyläthylketon, Methylpropylketon, Methylbutylketon, Methylisopropylketon, 5-Methylhexanon-(2), 6-Methylheptanon-(2), Diäthylketon, Dipropylketon, Diisopropylketon, Heptanon-(2), Octanon-(2), Decanon-(2), Undecanon-(2), Acetophenon, Cyclohexylmethylketon, Cyclopentanon, Cyclohexanon, Cycloheptanon, mit 0,5 bis 10 molaren, vorzugsweise 1-5-molaren Mengen Vinylglycol in Gegenwart von 0,001 bis 10, vorzugsweise 0,01 bis 0,1 Mol% an sauren Katalysatoren, wie HCl, H₂SO₄, Carbonsäuren, Sulfonsäuren, Lewissäuren (BF₃, ZnCl₂, AlCl₃) oder sauren Ionenaustauschern und gegebenenfalls inerten

Lösungsmitteln bei Temperaturen von 0 bis 150°C, vorzugsweise 50 bis 100°C hergestellt werden. Bei dieser Umsetzung empfiehlt es sich, das bei der Reaktion gebildete Wasser entweder auf übliche Weise durch chemische Mittel wie Molekularsiebe oder Orthoester oder aber durch Wasserauskreisen mit Pentan oder Hexan zu entfernen.

Als geeignete Vinyldioxolane seien beispielsweise genannt:

2-Hexyl-4-vinyl-1,3-dioxolan, 2-Methyl-2-hexyl-4-vinyl-1,3-dioxolan, 2-Äthyl-4-vinyl-1,3-dioxolan, 2-Methyl-2-[4-methyl-1-pentyl]-4-vinyl-1,3-dioxolan, 2-Butyl-4-vinyl-1,3-dioxolan, 2-Methyl-2-nonyl-4-vinyl-1,3-dioxolan, 2-Phenyl-4-vinyl-1,3-dioxolan, 2,2-Pentamethylen-4-vinyl-1,3-dioxolan, 2-Methyl-2-äthyl-4-vinyl-1,3-dioxolan, 2-Methyl-2-isopropyl-4-vinyl-1,3-dioxolan, 2-Methyl-2-phenyl-4-vinyl-1,3-dioxolan, 2-Isopropyl-4-vinyl-1,3-dioxolan, 2-Cyclohexyl-4-vinyl-1,3-dioxolan, 2-Methyl-2-propyl-4-vinyl-1,3-dioxolan, 2-Methyl-2-butyl-4-vinyl-1,3-dioxolan, 2,2-Diäthyl-4-vinyldioxolan, 2,2-dipropyl-4-vinyl-1,3-dioxolan und 2,2-Hexamethylen-4-vinyl-1,3-dioxolan, vorzugsweise 2-Hexyl-4-vinyl-1,3-dioxolan, 2-Methyl-2-hexyl-4-vinyl-1,3-dioxolan, 2-Äthyl-4-vinyl-1,3-dioxolan, 2-Methyl-2-[4-methyl-1-pentyl]-4-vinyl-1,3-dioxolan, 2-Butyl-4-vinyl-1,3-dioxolan, 2-Methyl-2-nonyl-4-vinyl-1,3-dioxolan, 2-Phenyl-4-vinyl-1,3-dioxolan, 2,2-Pentamethylen-4-vinyl-1,3-dioxolan, 2-Methyl-2-äthyl-4-vinyl-1,3-dioxolan, 2-Methyl-2-isopropyl-4-vinyl-1,3-dioxolan, 2-Methyl-2-phenyl-4-vinyl-1,3-dioxolan.

Als Kobalt enthaltende Hydroformylierungskatalysatoren kommen beispielsweise Raney-Kobalt, Kobalthydroxyd, Kobaltcarbonat, Kobaltsulfat, Kobaltacetylacetonat bzw. die sich aus diesen Verbindungen unter Hydroformylierungsbedingungen bildenden Kobaltcarbonyle in Betracht. Bezüglich weiterer Einzelheiten verweisen wir auf J. Falbe, "Synthesen mit Kohlenmonoxid", Springer Verlag, 1967, Seiten 13-21, insbesondere Seite 13.

Bevorzugt verwendet man jedoch Rhodium-enthaltende Hydroformylierungskatalysatoren. Als Rhodium-enthaltende Hydroformylierungskatalysatoren kommen feinverteiltes metallisches Rhodium, Rhodiumcarbonyl, Rhodiumchlorid, Rhodiumnitrat, Rhodiumsulfat, Rhodiumoxide, fettsaure Salze von Rhodium sowie Komplexverbindungen, welche durch Umsetzen von Rhodiumsalzen oder Rhodiumcarbonylverbindungen mit Triphenylphosphin, Olefinen, Diolefinen oder Acetylaceton erhalten werden, in Betracht. Bevorzugt werden quadratisch planare Rhodium(I)komplexe, die im Reaktionsgemisch homogen löslich sind, wie dimeres Rhodiumcarbonylchlorid, dimeres Cyclooctadien-(1,5)-yl-rhodiumchlorid $[\text{Rh}-\text{Cl}-\text{COD}]_2$ und Rhodiumcarbonylacetylacetonat.

Ebenfalls mit Vorteil verwendbar sind Katalysatoren vom Typ $(\text{PR}_3)_n \text{RhX}(\text{CO})$ oder $(\text{PR}_3)_n \text{HRh}(\text{CO})$, worin PR_3 bevorzugt Triarylphosphin, insbesondere Triphenylphosphin, ist, n eine ganze Zahl zwischen 0,25 und 100 und X Cl^- , Br^- oder J^- bedeutet.

Man kann fertige Rhodiumcarbonylkomplexe für die Umsetzung einsetzen, man kann aber auch Rhodiumverbindungen, die unter den Reaktionsbedingungen in Rhodiumcarbonylkomplexe überführt werden, wie die Halogenide, die Oxide, Chelate oder fettsauren Salze des Rhodiums, einsetzen.

Den Katalysator verwendet man im allgemeinen in einer Menge von etwa 1 ppm bis 0,5 Gewichtsprozent, vorzugsweise 5 bis 500 ppm Rhodium, bezogen auf die eingesetzten Vinyldioxolane der Formel II.

Kohlenoxid und Wasserstoff werden im allgemeinen im Volumenverhältnis 4:1 bis 1:4, insbesondere im Volumenverhältnis 2:1 bis 1:2 eingesetzt. Es ist möglich, das gesamte Gasgemisch in stöchiometrischen Mengen, bezogen auf die Vinyldioxolane der Formel II, anzuwenden, vorteilhaft verwendet man jedoch das Gemisch aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff im Überschuss, z.B. in einer bis zur 200fachen molaren Menge.

2541438

Die Umsetzung kann ohne zusätzliche Lösungsmittel durchgeführt werden. In diesem Fall dienen die als Ausgangsstoffe verwendeten Verbindungen und deren Hydroformylierungsprodukte als Lösungsmittel. Zweckmässig führt man die Hydroformylierung in Lösungsmitteln aus, beispielsweise in Kohlenwasserstoffen wie Benzol, Toluol, Xylol, Pentan, Hexan oder Cyclohexan, ferner in Äthern, wie Tetrahydrofuran oder Dioxan, oder in Alkanolen wie Methanol, Athanol oder Butanol. Man verwendet das Lösungsmittel im allgemeinen in solchen Mengen, dass die Lösung etwa 10-80-prozentig an den Dioxolanen der Formel II ist.

Zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens geht man z.B. so vor, dass man die Vinyldioxolane der Formel II in einem Hochdruckreaktionsgefäss zusammen mit den genannten Katalysatoren und gegebenenfalls zusätzlichen Lösungsmitteln vorlegt und unter den oben genannten Reaktionsbedingungen mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff umsetzt.

In entsprechenden Vorrichtungen lässt sich die Reaktion ohne Schwierigkeiten auch kontinuierlich gestalten. Nach dem Abkühlen und Entspannen werden die Hydroformylierungsprodukte durch fraktionierte Destillation isoliert.

Bei der Hydroformylierung der Vinyldioxolane II fallen im allgemeinen Gemische der Dioxolanaldehyde der Formeln Ia und Ib an, die sich als solche oder nach destillativer Trennung als Riechstoffe einsetzen lassen. Durch Variation der Reaktionsbedingungen lässt sich das Verhältnis Ia/Ib etwa zwischen 2 und 0,5 verschieben.

So wird beispielsweise die Bildung von Ia durch niedrigen Druck und hohe Temperaturen, dagegen die von Ib durch hohen Druck bei niedrigen Temperaturen begünstigt. Durch spezielle Komplexkatalysatoren wie $(PPh_3)_3HRh(CO)$ in Gegenwart von Triphenylphosphin lassen sich unter Anwendung geeigneter Druck- und Temperaturbedingungen ebenfalls höhere Anteile an Ia erhalten.

Die Dioxolanaldehyde der Formeln Ia und Ib können nach zahlreichen Standardverfahren zu den entsprechenden Alkoholen reduziert werden, beispielsweise durch katalytische Hydrierung, durch Reduktion mit Hilfe von Metallen oder Metallhydriden oder aber durch elektro- oder photochemische Reduktion. Bezüglich weiterer Einzelheiten verweisen wir auf S. Patai, "The Chemistry of the Hydroxyl Group", Interscience Publishers 1971, Seiten 231 bis 243. In Beispiel 3 wird beispielsweise die Reduktion von Dioxolanaldehyden mit Metallhydriden beschrieben.

Die Acetalisierung der Aldehyde Ia und Ib kann nach den bekannten Verfahren zur Acetalisierung von Aldehyden ausgeführt werden, wie sie beispielsweise von H. Meerwein, in "Methoden der Organischen Chemie" (Houben-Weyl) Herausgeber E. Müller, Georg Thieme Verlag Stuttgart, Bd. VI/3, Seiten 199-294 (1965) beschrieben werden. Da der Dioxolanring in Ia und Ib selbst ein cyclisches Acetal bzw. Ketal darstellt, muss man allerdings solche Bedingungen anwenden, unter denen diese cyclische Acetalgruppe nicht angegriffen wird. Das Vermeiden überschüssigen freien Alkohols und schonende Reaktionsbedingungen erlauben aber die Herstellung der Acetale in befriedigenden Ausbeuten. Zur Herstellung der offenkettigen Acetale eignet sich die säurekatalysierte Umsetzung mit Orthoestern, für die cyclischen Acetale die Umsetzung mit Epoxiden besonders gut. Als Beispiel für eine Acetalisierung der Aldehyde beschreiben wir die Acetalisierung der Aldehyde der Formeln Ia oder Ib mit aliphatischen Orthoestern, vorzugsweise mit o-Ameisensäure. Man verwendet den aliphatischen Orthoester in der 0,5- bis 5-fachen, vorzugsweise der 1- bis 1,5-fachen molaren Menge, bezogen auf den Aldehyd. Als Katalysatoren verwendet man starke Protonensäuren wie H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4 oder p-Toluolsulfonsäure oder Lewissäuren, wie AlCl_3 oder ZnCl_2 .

Den Katalysator verwendet man in Mengen von 0,001 bis 10 Molprozent, vorzugsweise 0,1 bis 1 Molprozent, bezogen auf den Aldehyd. Die Umsetzung kann lösungsmittelfrei, aber auch in unter den Reaktionsbedingungen inerten organischen Lösungsmitteln, wie

aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen, Chlorkohlenwasserstoffen oder Äthern durchgeführt werden. Als Reaktionstemperaturen kommen solche von etwa -20 bis 100°C , vorzugsweise 0 bis 40°C in Betracht. Die Reaktionsdauer beträgt von 2 bis 24 Stunden. Zur Aufarbeitung wäscht man das Reaktionsgemisch mit verdünnter Sodalösung oder NaOH-Lösung neutral und fraktioniert.

Die Alkylierung bzw. Vinylierung der Dioxolanaldehyde der Formel Ia bzw. Ib nach Grignard erfolgt durch Umsetzen der Aldehyde mit der Lösung des gewählten Alkyl- oder des Vinylmagnesiumhalogenids und anschliessende Hydrolyse des gebildeten Alkoholats.

Als Alkyl- bzw. Vinylmagnesiumhalogenide kommen Methyl-, Äthyl- oder Vinylmagnesiumchlorid, die entsprechenden Bromide und Jodide, insbesondere die genannten Chloride in Betracht. Die Herstellung der Alkyl- bzw. Vinylmagnesiumhalogenidlösungen wird in üblicher Weise durch Umsetzen von Alkyl- bzw. Vinylchlorid, -bromid oder -jodid mit Magnesium in ätherischen Lösungsmitteln wie Diäthyläther, Tetrahydrofuran oder Diäthylenglykoldimethyläther durchgeführt. Man verwendet $0,5$ bis 5 , vorzugsweise 1 bis 2 molare Lösungen. Die Umsetzungstemperatur liegt bei etwa -20 bis $+60^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise 0 bis 30°C . Um eine möglichst vollständige Umsetzung des Aldehyds zu erzielen, empfiehlt es sich, einen etwa 10% igen molaren Überschuss an Grignardlösungen zu verwenden. Die Hydrolyse der Alkoholate geschieht durch Zugabe der zur Salzbildung notwendigen Menge Wasser. Die Reaktionsprodukte können durch Filtration oder Zentrifugation und fraktionierte Destillation der organischen Phase isoliert werden.

Durch die erfindungsgemässen Verfahren gelangt man auf einfache Weise aus gut zugänglichen Ausgangsstoffen zu einer Reihe neuer Dioxolanderivate mit interessanten Riechstoffeigenschaften.

Beispiel 1**a) Herstellung des Ausgangsdioxolans**

128 g (1,0 Mol) Octanon-2, 132 g (1,5 Mol) Vinylglycol, 400 ml Benzol und 1 g p-Toluolsulfonsäure werden zum Sieden erhitzt und in 6 Stunden 18 g Wasser ausgekreist. Nach Waschen mit Wasser, Sodalösung und wieder Wasser wird destilliert. Bei 104 bis 106°C/15 Torr gehen 185 g (entsprechend 93,5% der Theorie) 2-Methyl-2-hexyl-4-vinyl-1,3-dioxolan über. n_D^{25} 1,4390

b) Hydroformylierung

In einem Hochdruckgefäß von 800 ml Inhalt werden 185 g (0,93 Mol) 2-Methyl-2-hexyl-4-vinyl-1,3-dioxolan und 30 ppm Rhodium als $[RhCl-COD]_2$ in 200 ml Benzol auf 130°C erwärmt und unter einem konstanten Druck von 700 bar mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff im Volumenverhältnis 1:1 umgesetzt. In 4 Stunden wird Gas entsprechend einem Druckabfall von 220 bar verbraucht. Danach kühlt man unter Druck ab und entspannt. Nach Abziehen des Benzols wird das Reaktionsprodukt (188 g Destillat, 87%) bei 70 bis 110°C/0,1 Torr über eine Brücke destilliert. Das Produkt enthält nach Gaschromatographie kein Ausgangsprodukt mehr und nur die beiden Aldehyde 2-Methyl-2-hexyl-4-[3-oxo-1-propyl]-1,3-dioxolan (Ia) und 2-Methyl-2-hexyl-4-[3-oxo-2-propyl]-1,3-dioxolan (Ib) im Verhältnis 41:59. Destillation über eine Kolonne ergibt die reinen Aldehyde. Die physikalisch chemischen Daten betragen für den erstgenannten Aldehyd (Ia): K_p = 102 bis 103°C/0,1 Torr, n_D^{25} = 1,4440 und für den letztgenannten Aldehyd (Ib) K_p = 90 bis 92°C/0,1 Torr und n_D^{25} = 1,4470. Der Geruch beider Aldehyde ist blumig, fettig, haftend.

Beispiel 2**a) Herstellung der Ausgangsverbindung**

Eine Mischung von 174 g (3,0 Mol) Propionaldehyd, 350 g (4,0 Mol) Vinylglycol und 1 g p-Toluolsulfonsäure in 400 ml

14 -
Benzol wird 8 Stunden zum Sieden erhitzt und dabei 60 g Wasser ausgekrist. Der Reaktionsansatz wird wie in Beispiel 1 beschrieben gewaschen und fraktioniert. Bei 73 bis 74°C/70 Torr gehen 304 g (entsprechend 79% der Theorie) 2-Äthyl-4-vinyl-1,3-dioxolan über.

b) Hydroformylierung

100 g 2-Äthyl-4-vinyl-1,3-dioxolan werden analog Beispiel 1b hydroformyliert und das Reaktionsgemisch analog Beispiel 1b aufgearbeitet.

Von 47 bis 57°C/0,1 Torr destillieren 100 g (entsprechend 81% der Theorie) eines Gemisches aus je ca. 50% 2-Äthyl-4-[1-oxo-2-propyl]-1,3-dioxolan und 2-Äthyl-4-[3-oxo-1-propyl]-1,3-dioxolan über. Fraktionierte Destillation ergibt 2-Äthyl-4-[1-oxo-2-propyl]-1,3-dioxolan vom Kp = 40 bis 42°C/0,1 Torr, $n_D^{25} = 1.4409$ und

Geruch: grün, melonig-süß, nach Honigmelone sowie 2-Äthyl-4-[3-oxo-1-propyl]-1,3-dioxolan vom Kp = 50 bis 52°C/0,1 Torr, $n_D^{25} 1.4419$ und

Geruch: grün, fruchtig, aldehydig.

Beispiel 3

Zu 1,9 g (0,05 Mol) Lithiumaluminiumhydrid in 200 ml trockenem Äther werden bei 25 bis 30°C in 10 Minuten 11,4 g (0,05 Mol) des gemäss Beispiel 1 hergestellten 2-Methyl-2-hexyl-4-[3-oxo-1-propyl]-1,3-dioxolans getropft und das Reaktionsgemisch 3 Stunden bei 25°C gerührt. Nach Zugabe von 10 ml Wasser wird filtriert, eingeeengt und destilliert. Bei 105 bis 106°C/0,2 Torr gehen 10,4g (entsprechend 90,5% der Theorie) 2-Methyl-2-hexyl-4-[3-hydroxy-1-propyl]-1,3-dioxolan über. $n_D^{25} = 1.4502$; Geruch: holzig, fettig, nach Kokos.

Beispiel 4

In eine Suspension von 5 g Magnesiumspänen in 150 ml THF wird bei 25°C unter Rühren solange Methylchlorid eingeleitet, bis das Magnesium im wesentlichen gelöst ist. Zu dieser Lösung werden bei 10 bis 20°C in 30 Minuten 45,6 g (0,2 Mol) des gemäss Beispiel 1 hergestellten 2-Methyl-2-hexyl-4-[3-oxo-1-propyl]-1,3-dioxolan, gelöst in 100 ml THF, getropft und das Reaktionsgemisch noch 2 Stunden bei 25°C gerührt. Nach Zugabe von 35 ml Wasser wird filtriert, eingeeengt und destilliert. Bei 100 bis 102°C/0,1 Torr gehen 33 g (entsprechend 67,5% der Theorie) 2-Methyl-2-hexyl-4-[3-hydroxy-1-butyl]-1,3-dioxolan über; n_D^{25} 1.4490; Geruch: herb, würzig, erdig.

Beispiel 5**a) Herstellung der Ausgangsverbindung**

Eine Mischung von 20,0 kg (175 Mol) Heptanal, 23,2 kg (263 Mol) Vinylglycol, 50 l Toluol und 100 g p-Toluolsulfonsäure wird 10 Stunden auf 70°C erhitzt, wobei der Druck so stark vermindert wird, dass das Reaktionsgemisch kräftig siedet. Dabei werden 3,2 kg Wasser ausgekreist. Das Produkt wird anschließend mit Wasser, 5-prozentiger Sodalösung und danach wieder mit Wasser gewaschen und anschliessend destilliert. Bei 47 bis 50°C/0,4 Torr gehen 29,6 kg (entsprechend 92% der Theorie) 2-Hexyl-4-vinyl-1,3-dioxolan über. n_D^{25} = 1.5150 Geruch: fruchtig, nach Ananas.

b) Hydroformylierung

In einem Magnethubautoklaven von 10 l Inhalt werden 4,5 kg 2-Hexyl-4-vinyl-1,3-dioxolan und 50 ppm Rhodium als $[Rh Cl-COD]_2$ zusammen mit 1,5 l Toluol auf 120°C erwärmt und unter einem konstanten Druck von 300 bar mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff im Volumenverhältnis 1:1 umgesetzt. Nach 12 Stunden kühlt man unter Druck ab und entspannt. Das Toluol wird in einem Rotationsverdampfer bei 60°C (Bad)/20 Torr abdestilliert und der Rückstand rasch über eine Brücke destilliert. Man erhält 3890 g eines Destillats vom Siedepunkt

Kp = 60 bis 162°C/0,1 Torr, das nach Gaschromatographie neben 10% Ausgangsprodukt den Aldehyd der Formel Ia, in der R³ = Hexyl, R⁴ = H ist und den Aldehyd der Formel Ib, in der R³ = Hexyl und R⁴ = H ist, im Verhältnis 76:24 enthält. Die fraktionierte Destillation ergibt den reinen Aldehyd der Formel Ia vom Kp = 98 bis 100°C/0,05; n_D²⁵ = 1,4482, Geruch: grün, fettig, aldehydig "frischer-Wäsche-Geruch".

Beispiel 6

a) Herstellung des Ausgangsprodukts

Eine Mischung aus 384 g (3,0 Mol) 2-Methyl-heptanon-(6), 445 g (5,0 Mol) Vinylglycol, 800 ml Methylenchlorid und 1 g p-Toluolsulfonsäure werden 24 Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt und 56 g Wasser ausgekreist. Nach Waschen und Aufarbeiten analog Beispiel 1 ergibt die Destillation 520 g (entsprechend 87,5% der Theorie) 2-Methyl-2-[4-methyl-1-pentyl]-4-vinyl-1,3-dioxolan vom Siedepunkt 42°C/0,1 Torr; n_D²⁵ 1.4350.

b) Hydroformylierung

200 g 2-Methyl-2-[4-methyl-1-pentyl]-4-vinyl-1,3-dioxolan werden analog Beispiel 1b hydroformyliert. Das Reaktionsprodukt wird über eine Brücke destilliert. Man erhält 212 g (entsprechend 92% der Theorie) eines Destillats, das nach Gaschromatographie zu 55% aus 2-Methyl-2-[4-methyl-1-pentyl]-4-[1-oxo-2-propyl]-1,3-dioxolan und zu 45% aus 2-Methyl-2-[4-methyl-1-pentyl]-4-[1-oxo-3-propyl]-1,3-dioxolan besteht. Durch fraktionierte Destillation wird letzteres in reiner Form gewonnen. Kp 98-100°C/0,1 Torr; n_D²⁵ = 1,4708; Geruch: fruchtig, balsamisch-malzig-süß.

Beispiel 7

a) Herstellung des Ausgangsprodukts

Eine Mischung aus 260 g (3,0 Mol) n-Valeraldehyd, 445 g (5,0 Mol) Vinylglycol, 800 ml Methylenchlorid und 1 g p-Toluolsulfonsäure wird 20 Stunden zum Sieden erhitzt und dabei 54 g

Wasser ausgekreist. Waschen und Destillation ergibt 418g (entsprechend 89% der Theorie) 2-Butyl-4-vinyl-1,3-dioxolan vom Siedepunkt 28 bis 30°C/0,1 Torr, n_D^{25} 1,4341.

- b) Hydroformylierung 200 g des erhaltenen 2-Butyl-4-vinyl-1,3-dioxolans werden analog Beispiel 1b hydroformyliert. Das Reaktionsprodukt wird eingeeengt und über eine Brücke destilliert. Von 52 bis 75°C/0,1 Torr gehen 218 g (entsprechend 86% der Theorie) eines Produktes über, das 43% 2-Butyl-4-[1-oxo-2-propyl]-1,3-dioxolan und 57% 2-Butyl-4-[3-oxo-1-propyl]-1,3-dioxolan enthält. Nachfolgende Fraktionierung ergibt 2-Butyl-4-[1-oxo-2-propyl]-1,3-dioxolan vom Kp 50 bis 53°C/0,1 Torr, n_D^{25} 1.4460. Geruch: grasig-grün und 2-Butyl-4-[3-oxo-1-propyl]-1,3-dioxolan vom Kp 66-67°C/ 0,1 Torr, n_D^{25} 1.4462. Geruch: grün, fettig, aldehydig.

Beispiel 8

- a) Herstellung des Ausgangsprodukts
Eine Mischung aus 479 g (2,82 Mol) Undecan-2-on, 615 g (7,0 Mol) Vinylglycol, 1000 ml Methylenchlorid und 3 g p-Toluolsulfonsäure werden 24 Stunden zum Sieden erhitzt und dabei 48 g Wasser ausgekreist. Waschen und Destillation ergibt 607 g (90% der Theorie) 2-Methyl-2-nonyl-4-vinyl-1,3-dioxolan vom Siedepunkt 84 bis 86°C/ 0,05 Torr, n_D^{25} 1.4433.
- b) Hydroformylierung
200 g des erhaltenen 2-Methyl-2-nonyl-4-vinyl-1,3-dioxolan werden analog Beispiel 1b hydroformyliert. Nach Einengen destillieren bei 45 bis 150°C/0,05 Torr 183 g (81 % der Theorie) eines Produktes über eine Brücke ab, das nach Gaschromatographie 30% 2-Methyl-2-nonyl-4-[1-oxo-2-propyl]-1,3-dioxolan und 70% 2-Methyl-2-nonyl-4-[3-oxo-1-propyl]-1,3-dioxolan enthält. Fraktionierte Destillation ergibt 2-Methyl-2-nonyl-4-[3-oxo-1-propyl]-1,3-dioxolan vom Siedepunkt 112 bis 115°C/0,05 Torr, n_D^{25} 1.4511. Geruch: fettig, buttrig, wachsig.

Beispiel 9a) Herstellung des Ausgangsprodukts

Eine Mischung aus 212 g (2,0 Mol) Benzaldehyd, 264 g (3,0 Mol) Vinylglycol, 500 ml Benzol und 1 g p-Toluolsulfonsäure werden 10 Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt und dabei 39 g Wasser ausgekrist. Waschen und Destillation des Reaktionsgemisches ergeben 289 g (82% der Theorie) 2-Phenyl-4-vinyl-1,3-dioxolan vom Siedepunkt 92 bis 94°C/0,1 Torr, $n_D^{25} = 1,581$.

b) Hydroformylierung

200 g des erhaltenen 2-Phenyl-4-vinyl-1,3-dioxolans werden analog Beispiel 1b hydroformyliert. Nach Einengen destillieren bei 47 bis 134°C/0,05 Torr 158 g (entsprechend 68% der Theorie) eines Produktes über das 30% 2-Phenyl-4-[1-oxo-2-propyl]-1,3-dioxolan und 70% 2-Phenyl-4-[3-oxo-1-propyl]-1,3-dioxolan enthält, $n_D^{25} = 1,5130$ Geruch: bitter-süß.

Beispiel 10a) Herstellung des Ausgangsprodukts

Eine Mischung aus 196 g (2,0 Mol) Cyclohexanon, 264 g (3,0 Mol) Vinylglycol, 500 ml Benzol und 1 g p-Toluolsulfonsäure wird 12 Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt und dabei 40 g Wasser ausgekrist. Waschen und Destillation ergeben 349 g (entsprechend 71 % der Theorie) 2,2-Pentamethylen-4-vinyl-1,3-dioxolan vom Siedepunkt 52 bis 54°C/0,05 Torr; $n_D^{25} = 1,4659$.

b) Hydroformylierung

In einem Hochdruckgefäß von 125 ml Inhalt werden 60 g 2,2-Pentamethylen-4-vinyl-1,3-dioxolan und 100 ppm Rhodium als $RhCl(COD)_2$ in 50 ml Toluol auf 100°C erwärmt und unter einem konstanten Druck von 200 bar mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff (1:1) umgesetzt. In 4 Stunden wird Gas entsprechend einem Druckabfall von 135 bar verbraucht. Man kühlt unter Druck ab und entspannt. Nach Einengen wird über eine Brücke destilliert. Von 62 bis 98°C/ 0,05 Torr

gehen 62 g (entsprechend 87% der Theorie) eines Produktes über, das neben 20% Ausgangsmaterial 2,2-Pentamethylen-4-[3-oxo-1-propyl]-1,3-dioxolan und 2,2-Pentamethylen-4-[1-oxo-2-propyl]-1,3-dioxolan im Verhältnis 59:41 enthält. Fraktionierte Destillation ergibt 2,2-Pentamethylen-4-[1-oxo-2-propyl]-1,3-dioxolan vom Kp 73 bis 75°C/0,3 Torr, n_D^{25} 1,4678 und Geruch: fruchtig, orangig-süß, grün, sowie 2,2-Pentamethylen-4-[3-oxo-1-propyl]-1,3-dioxolan vom Kp 82°C/0,2 Torr, n_D^{25} 1,4770 und Geruch: grün, würzig, lederartig, teeig.

Beispiel 11

In einem Hochdruckgefäß von 125 ml Inhalt werden 70g des gemäss Beispiel 1a erhaltenen 2-Methyl-2-hexyl-4-vinyl-1,3-dioxolans mit 64 mg $\text{HRhCO}[\text{C}_6\text{H}_5]_3$ und 1810 mg Triphenylphosphin in 50 ml Benzol auf 100°C erwärmt und unter konstantem Druck von 20 bar mit CO und H_2 (1:1) umgesetzt. Nach 4 Stunden wird unter Druck abgekühlt und das Reaktionsgefäß entspannt. Das Reaktionsgemisch wird eingeeengt und fraktioniert. Man erhält 78 g (entsprechend 97% der Theorie) eines Destillats, das nach Gaschromatographie zu 68% aus 2-Methyl-2-hexyl-4-[3-oxo-1-propyl]-1,3-dioxolan und zu 32% aus 2-Methyl-2-hexyl-4-[1-oxo-2-propyl]-1,3-dioxolan besteht.

Beispiel 12

21 g (0,1 Mol) 2-Hexyl-4-[3-oxo-1-propyl]-1,3-dioxolan, 13 g (0,12 Mol) Orthoameisensäuremethylester, 10 mg p-Toluolsulfonsäure in 50 ml Toluol werden 12 Stunden bei 24°C gehalten. Nach Waschen mit verdünnter Natronlauge und Wasser wird eingeeengt und destilliert. Von 105 bis 108°C/0,05 Torr gehen 11 g (entsprechend 42% der Theorie) des entsprechenden Dimethylacetals über. Geruch: grün, fruchtig, nach Pfirsich und den Aldehyd Ib vom Siedepunkt 87 bis 90°C/0,05; n_D^{25} = 1,4445, Geruch: grün, fettig, leicht biumig.